



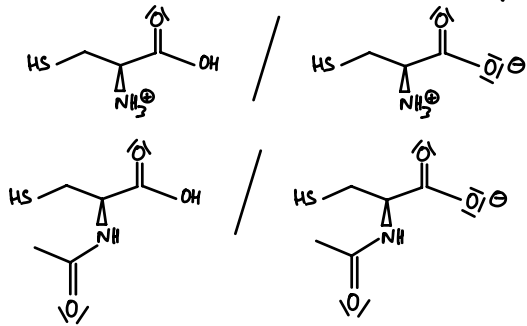
(Sujet rédigé à partir de l'épreuve Chimie A  
X/ENS/ESPCI 2020)

### A - Propriétés d'un acide aminé

① Les couples ammonium/amine sont associés à des valeurs de  $pK_a$  supérieures à celles des couples acide carboxylique/ion carboxylate.

D'autre part, la comparaison des valeurs de  $pK_a$  entre la L-cystéine et la L-cystéine N-acétylée permet d'associer une des deux valeurs (9,1 et 10,3) au couple thiol/thiolate.

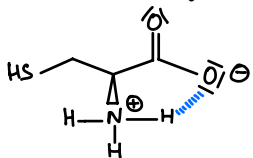
⇒ la + petite valeur de  $pK_a$  est associée au couple ac. carbox/ion carbox



② Valeur typique:  $pK_a(R-COOH/R-COO^-) \sim 5$ .

Dans les acides  $\alpha$ -aminés, la force de l'acide carboxylique est accrue ( $pK_a \downarrow$ )

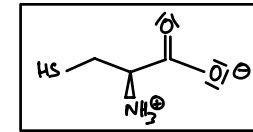
En première approximation, ceci peut être interprété par une stabilisation de la base conjuguée, ici par liaison hydrogène



Cette interaction, potentiellement existante dans l'acide, est vraisemblablement plus intense dans la base conjuguée en lien avec la charge négative des atomes d'oxygène.

③ L'interaction nommée "liaison hydrogène" a une forte composante d'origine électrostatique. La charge positive de l'atome d'azote dans l'ammonium génère par cet atome, un effet inductif attracteur plus marqué que dans l'amide.  
Ceci entraîne une charge partielle positive plus forte par les atomes d'hydrogène dans la L-cystéine.  
⇒ la liaison hydrogène est + forte dans le cas de la L-cystéine  
⇒ la base conjuguée est + stabilisée.  
⇒ le  $pK_a$  du couple est abaissé dans le cas de la L-cystéine.

④ À  $pH = 7$ , il y a prédominance du carboxylate ( $pH > pK_{a1}$ ) aminé que du thiol et de l'ammonium ( $pH < pK_{a2}$  et  $pK_{a3}$ ).

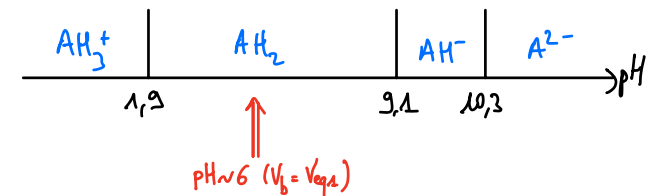


espèce qualifiée de zwitterion  
(charge globale nulle par compensation des charges formelles)

⑤

Diagram of a titration setup. A beaker contains a solution of  $Ca^{2+}$  and  $AH_2^+$  with a concentration of  $C_a = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and a volume of  $V_a = 20 \text{ mL}$ . A burette contains a solution of  $Na^+$  and  $HO^-$  with a concentration of  $C_b = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and a volume of  $V_b$ . The solution in the beaker is labeled as "ion cystéinium" and "diacide noté  $AH_2^+$  ici car triacide".

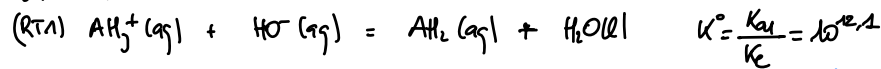
Diagramme de prédominance acido-basique :



La courbe de suivi pH-métrique présente un saut de pH marqué aux alentours de  $V_b = 2 \text{ mL}$ .

Le pH à cette équivalence atteste de la prédominance de l'espèce zwitterionique  $AH_2$ .

Ainsi, la réaction modélisant la transformation mesurée entre  $V=0$  et  $V=V_{eq1}$  s'écrit :



suffisamment favorable pour un titrage.

À l'équivalence, les 2 réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction (RTA).

$$\frac{n_{HO^-} \text{ vers } 0 \rightarrow V_{eq1}}{1} = \frac{n_{AH_3^+} \text{ bécir}}{1} \Rightarrow C_b V_{eq1} = C_a V_a$$

$$\Rightarrow V_{eq1} = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{0,010 \times 20}{0,1}$$

$$\underline{V_{eq1} = 2 \text{ mL}} \quad \underline{\text{accord}}$$

Remarque certaines ont pu être gênées par la valeur initiale du pH qui n'appartient pas au domaine de majorité de  $AH_3^+$  dans qu'il s'agit de l'espèce chimique introduite dans le bécir.

Cette valeur traduit la dissociation assez avancée du triacide par réaction avec l'eau :



Cette réaction n'est pas si défavorable.

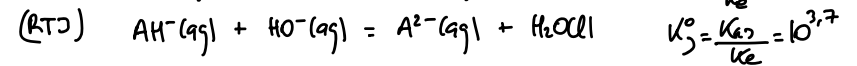
Ainsi entre  $V=0$  et  $V=V_{eq1}$ , on titre à la fois l'ion  $H_3O^+$  ainsi produits et l'ion  $AH_3^+$  restant.

Par conservation de la matière,  $n_{AH_3^+}^{intr} = n_{AH_3^+}^{restant} + n_{AH_2}^{produit}$

$$\text{ou encore } n_{AH_3^+}^{intr} = n_{AH_3^+}^{restant} + n_{H_3O^+}^{formé}$$

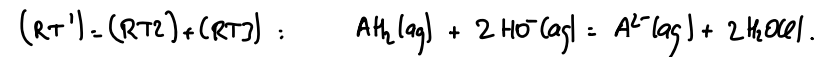
Dès lors, la relation entre quantités de matière à l'équivalence n'est pas connue en cause par cette dissociation préalable du triacide.

Les acidités suivantes sont vraisemblablement titrées simultanément puisque la proximité des  $pK_2$  et  $pK_3$  empêche la prédominance de l'ion  $AH^-$ .



tests deux très favorables.

L'impossibilité de prédominance de  $AH^-$  permet de simplifier l'étude en combinant les réactions (RT2) et (RT3) pour faire abstraction de cette espèce.



On note ici que bien que très favorables, ces réactions ne conduisent pas à un saut de pH, bien qu'une équivalence soit fort probable et qu'elle pourrait être détectée par conductimétrie par exemple.

L'absence de saut s'explique par le fait que :

- x entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$  (équivalence de titrage simultané des 2 dernières acidités), le milieu contient en proportions à peu près comparables  $AH_2$ ,  $AH^-$  et  $A^{2-}$  : le pH sera donc assez élevé (autour de 9-10)
- x après  $V_{eq2}$ , le pH tend lentement vers le pH de la soude apportée par la burette soit 13.

Ainsi, l'amplitude de pH disponible pour générer le saut de pH n'est insuffisante. La pH-métrie n'est ici inadéquate pour détecter cette équivalence.

⑥  $0 \rightarrow V_{eq1}$  (RTA) :  $AH_3^+$  remplacé par  $Na^+$ .

En dehors des ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$ , les conductivités ioniques molaires de ions sont comparables.

→ la conductivité varie peu.

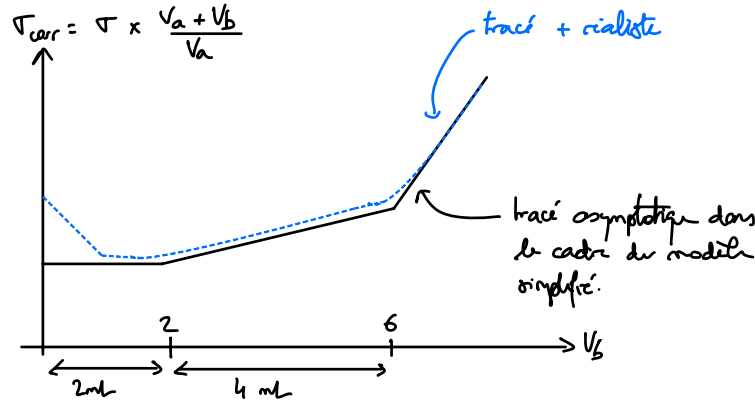
cependant, comme l'acide est initialement très dissocié, on peut décomposer cette phase de titrage en deux sous-phases :

- \* d'abord, le titrage de l'ion  $H_3O^+$  : son remplacement par l'ion  $Na^+$  génère une baisse mesurée de la conductivité
- \* puis, le titrage de l'ion  $Alk^+$  qui fait par varier la conductivité.

Ve<sub>q1</sub> à Ve<sub>q2</sub> (avec  $Ve_{q2} - Ve_{q1} = 2Ve_{q1}$  car 2 acidités titrées)  
 Au<sub>2</sub> titré (RT') : accumulation de  $2Na^+$  et  $A^{2-}$ .  
 la conductivité augmente.

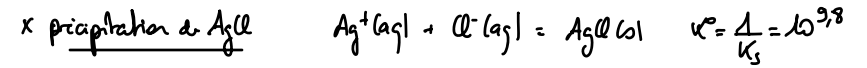
En pratique, ici aussi, il est vraisemblable que le tracé de la conductivité corrigée de la dilution ne soit pas affine car si les réactions (RT2) et (RT3) produisent une équivalence commune, elles ne sont pas nécessairement menées de manière synchrone.

Après Ve<sub>q2</sub> l'accumulation des ions  $Na^+$  et  $HO^-$  conduit à une forte augmentation de la conductivité.



- ⑦ A priori, la conductimétrie est plus adaptée pour repérer la deuxième équivalence, ce que le pH-métrie ne permet pas par les titrages d'acides très faibles.  
 En revanche, la pH-métrie permet une détection très fiable de la 1<sup>ère</sup> équivalence (sans de pH quasi-vertical).

⑧ La transformation  $B \rightarrow C$  peut être modifiée par 2 réactions.  
 \* échange de ligands :  $PtL_2(aq) + 2H_2O(l) = PtL(H_2O)_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$

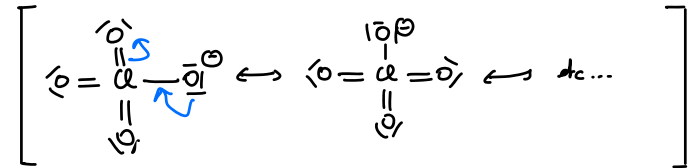


Le perchlorate d'argent est vraisemblablement dissocié dans le milieu ( $AgClO_4(s) = Ag^+(aq) + ClO_4^-(aq)$ ) à fort contraste  $K^o = K_s = 10^{-9,8}$  ce qui n'est pas si défavorable.

En revanche, la formation de chlorure d'argent, processus très favorable, entraîne un déplacement de l'équilibre lié à l'échange de ligands dans la sphère de coordination du platine.

⑨ Ecrire le schéma de Lewis de l'ion perchlorate  $ClO_4^-$

$N_{ev} = 7 + 4 \times 6 + 1 = 32 \Rightarrow 16$  doublets.



charge négative préférentiellement attribuée à O et chlorure pouvant être hypovalent

Équivalence des 4 formules résonantes  $\Rightarrow$  chaque atome d'oxygène est porteur d'une charge partielle moyenne de l'ordre de  $\frac{1}{4} \ominus$ .

On peut proposer que ceci rende les sites oxygénés peu coordinants.

⑩  $AgClO_4$  présente 2 avantages :

- le cation  $Ag^+$  permet un déplacement d'équilibre de l'échange de ligands sur le platine.
- le contre-ion  $ClO_4^-$  n'entraîne pas de compétition pour s'insérer dans la sphère de coordination du platine.

Deux équivalents sont utilisés pour précipiter la totalité de l'ion chlorure  $Cl^-$ .

B - Etude de la formation du complexe D par la méthode des variations continues

(11) Tableau d'avancement volumique

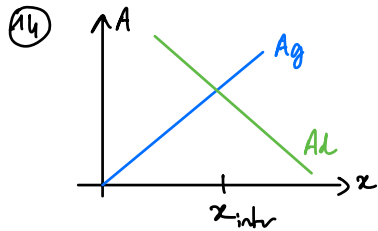
	$C(aq) + n \text{ Lig}(aq) = D(aq) + y \text{ H}_2\text{O}(l)$
$\sum v = 0$	$x C_{tot} \quad (1-x) C_{tot} \quad 0 \quad x C_{tot}$
$\sum v$	$x C_{tot} - \sum v \quad (1-x) C_{tot} - n \sum v \quad \sum v \quad x C_{tot}$

(12) Si C est largement limitant et que la transformation est quasi-totale,  $\sum v \approx x C_{tot} \Rightarrow A_g = E_D [D] = E_D x C_{tot}$  si  $x \ll 1$

$A_g = f(x)$ : fonction linéaire croissante.

(13) De manière symétrique, si le ligand est en large défaut,

$\sum v \approx \frac{1-x}{n} C_{tot} \Rightarrow A_d = \frac{1-x}{n} E_D [C_{tot}]$  fonction affine décroissante.  
(si  $x$  proche de 1)



Intersection  $x = \frac{1-x}{n} \Rightarrow x = \frac{1}{1+n}$

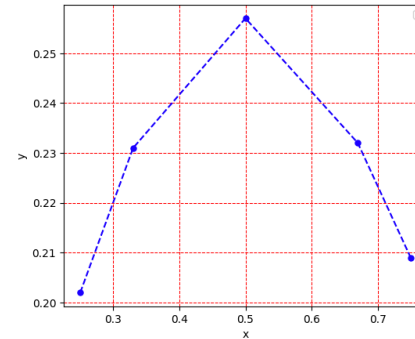
La détermination de  $x_{intr}$  permet de définir la valeur de  $n$ :  
 $n = \frac{1-x_{intr}}{x_{intr}}$

(15) Les valeurs choisies par  $x$  correspondent tout à fait à des stoechiométries particulières de complexes

$x$	0,25	0,33	0,50	0,67	0,75
$n$	3	2	1	1/2	1/3
	$PL_3(Lig)_3$	$PL_2(Lig)_2$	$PL(Lig)_1$	$PL_{1/2}(Lig)_{1/2}$	$PL_{1/3}(Lig)_{1/3}$

D'autre part, pour s'assurer de disposer d'un assez grand nombre de points dans les zones où des profils affines ont été établies ( $x$  proche de 0 ou de 1) il faudrait prendre des mesures par  $x = 0,05 / 0,10 / 0,15 / 0,20$  et  $x = 0,80 / 0,85 / 0,90 / 0,95$ .

(16) Le tracé du usage de points  $A = f(x)$  donne:



$x_{max} = 0,5 \Rightarrow n = 1$

Cohérent avec formule brute qui fait apparaître 1 seul atome de soufre par atome de platine

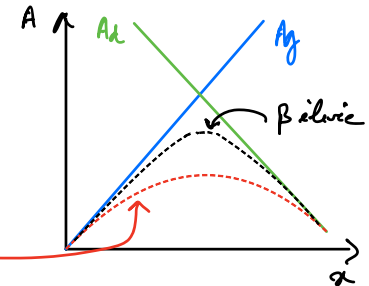
Remarque 1: en lien avec la question précédente, une étude robuste nécessiterait la prise de beaucoup plus de points et dans les zones où  $x$  est proche de 0 ou de 1.

Remarque 2: cette méthode de détermination de la stoechiométrie d'un complexe se souvient nommée méthode de Job

(17) Une valeur élevée de  $\beta$  légitime l'approximation faite dans l'établissement des expressions de  $A = f(x)$  en considérant la consommation totale du réactif limitant.

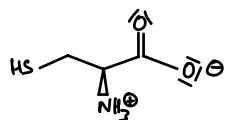
Plus la constante  $\beta$  est faible, plus le tracé s'écarte du tracé asymptotique. Ce tracé ne devient valable qu'à des valeurs de  $x$  très proches de 0 ou 1, quand le grand excès de l'un des réactifs parvient à entraîner le déplacement d'équilibre susceptible de contre-balancer la faiblesse de la constante  $\beta$ .

Plus  $\beta$  est faible, plus la proportion de complexe formée devient faible devant celle associée à une conversion totale du réactif limitant



$\beta$  faible

18) le ligand cytidine



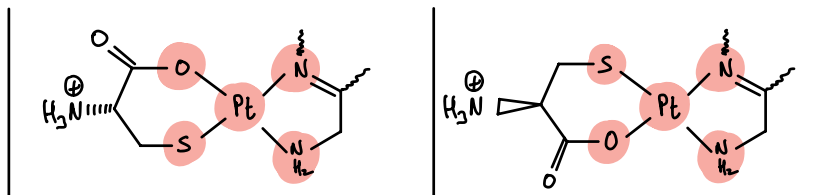
- 1) ambidenté : il peut potentiellement se lier par plusieurs sites
- 2) polydenté : il peut se fixer simultanément par plusieurs de ses atomes au centre métallique.

Par avoir un environnement plan-carré autour du platine, il faut 4 liaisons platine - ligands, donc 2 liaisons avec la cytidine.

On peut imaginer que, puisque l'acide carboxylique est plus facile à déprotoner que l'ammonium, ce soit le soufre (dit par l'énoncé) et le carboxylate qui se lient au platine.

→ l'exercice est plutôt inconfortable car les ligands ajoutés constituent d'excellents ligands. Une recherche bibliographique a permis ici de trancher entre les différents scénarios... Espérons que le jury ait fait preuve d'ouverture...

Représentation des complexes possibles en montrant les charges formelles sur le platine et les atomes qui lui sont liés.



● = inscrits ds le plan de la feuille (géométrie plan-carré)

Les complexes sont diastéréoisomères (non superposables et non images spéculaires).

Si l'on rapatrie les cas de fixation par les atomes de soufre et d'azote de la cytidine, le nombre d'isomères passerait à 4 avec 2 couples de diastéréoisomères. Attention, ces couples ne sont pas diastéréoisomères entre eux car ils n'ont pas les mêmes enchaînements d'atomes.

## C - Etude cinétique de la formation du complexe D.

19) l'étude précédente a montré que le complexe nécessitait un ligand cytidine par atome de platine (apporté par le complexe C).

$$\text{ou } \frac{[\text{Cytidine}]_0}{1} > 10 \frac{[C]_0}{1} \Rightarrow \boxed{\text{hypothèse } [\text{Cytidine}] \approx \text{cte}} \\ \text{Dégénérescence d'ordre}$$

20) Equation de réaction:  $C + \text{Cytidine} = D + 2H_2O$ .

Hypothèse Il s'agit d'un acte élémentaire  
 $\Rightarrow v = k[C][\text{Cytidine}]$  d'après la loi de Van't Hoff.

Avec la dégénérescence du second concentration au choix de concentrations, on aurait donc une cinétique d'ordre apparent 1.

$$v = k_{app}[C] \quad \text{avec } k_{app} = k[\text{Cytidine}]_0$$

Par conservation de la matière en platine,  $[C]_0 = [C] + [D]$ .

$$\begin{cases} v = -\frac{d[C]}{dt} \quad (\text{def. de la vitesse volumique de } R^0) \\ v = k_{app}[C] \quad (\text{loi de vitesse postulée}) \end{cases}$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{app}[C] \Rightarrow [C] = [C]_0 e^{-k_{app}t} \\ \Rightarrow [D] = [C]_0(1 - e^{-k_{app}t})$$

donc Absorbance  $A = (\epsilon_D \cdot [D] + \epsilon_C \cdot [C])l$

Transfo totale  $\Rightarrow [D]_{\infty} = [C]_0$

$$\begin{cases} A = \epsilon_D \cdot l [C]_0 + (\epsilon_C - \epsilon_D) l [C]_0 e^{-k_{app}t} \\ A = A_{\infty} + d_0 \cdot \exp(-k_{app}t) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln(A - A_{\infty}) = \ln(d_0) - k_{app}t}$$

Si cette hypothèse n'est valable (acte élémentaire) alors le tracé de points  $\ln(A - A_{\infty}) = f(t)$  devrait être assimilable à 1 droite: ce n'est pas le cas!  
 $\Rightarrow$  la réaction n'est pas élémentaire: il y a format d'un intermédiaire réactionnel

21) La vitesse de formation de l'intermédiaire  $I_2$  correspond à la vitesse de transformation de  $I_1$  en  $I_2$ .

$$v_f(I_2) = v_1 = k_1 [I_1]$$

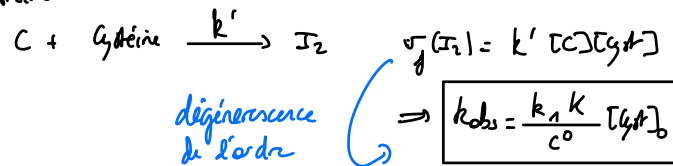
Or, l'énoncé dit que l'intermédiaire  $I_1$  se forme par un pré-équilibre rapidement établi (dans ce cas, l'ATDS n'est pas applicable à cet intermédiaire)

$$K = \frac{[I_1]c^0}{[C][G]t} \Rightarrow [I_1] = K [C][G]t / c^0$$

$$[I_1] = K [G]t_0 [C] / c^0$$

donc  $v_f(I_2) = \frac{k_1 K [G]t_0 [C]}{c^0}$

Le type de loi de vitesse serait compatible avec une réaction de formation de  $I_2$  en apparence élémentaire et mettant en jeu comme réactifs C et Gytéine.



22) Dans ce cadre, la vitesse de formation de C s'écrit.

$$\frac{d[C]}{dt} = -v_{obs} = -k_{obs} [C]$$

$$\Rightarrow [C] = [C]_0 \exp(-k_{obs} t)$$

23)  $\frac{d[I_2]}{dt} = v_{obs} - v_2 = k_{obs} [C] - k_2 [I_2]$

$$\frac{d[I_2]}{dt} + k_2 [I_2] = k_{obs} [C]_0 \exp(-k_{obs} t)$$

La solution particulière se cherche sous la forme  $\lambda \exp(-k_{obs} t)$

$$-\lambda k_{obs} \exp(-k_{obs} t) + k_2 \lambda \exp(-k_{obs} t) = k_{obs} [C]_0 \exp(-k_{obs} t)$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{k_{obs} [C]_0}{k_2 - k_{obs}}$$

La solution s'écrit alors :  $[I_2] = \mu e^{-k_2 t} + \frac{k_{obs} [C]_0}{k_2 - k_{obs}} e^{-k_{obs} t}$

↳ sol° de l'ED sous second membre.

Condition initiale à  $t=0$ ,  $[I_2]_0 = 0$

$$\Rightarrow [I_2] = \frac{k_{obs} [C]_0}{k_2 - k_{obs}} (e^{-k_{obs} t} - e^{-k_2 t})$$

24) Vitesse de formation de D :  $\frac{d[D]}{dt} = v_2 = k_2 [I_2]$

La concentration de D s'obtient par intégration :

$$[D] = \frac{k_2 k_{obs} [C]_0}{k_2 - k_{obs}} \left( -\frac{1}{k_{obs}} e^{-k_{obs} t} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right) + C_0$$

or  $[D]_{t=0} = 0 \Rightarrow C_0 = \frac{k_2 k_{obs} [C]_0}{k_2 - k_{obs}} \left( \frac{1}{k_{obs}} - \frac{1}{k_2} \right) = [C]_0$

$$[D] = [C]_0 \left[ \frac{1}{k_2 - k_{obs}} (k_{obs} e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_{obs} t}) + 1 \right]$$

25)  $A_{\infty} - A = a_1 \exp(-k_{obs} t) + a_2 \exp(-k_2 t)$

Par  $k_2 < k_{obs}$ , pour  $t$  suffisamment grand,

$$A - A_{\infty} \approx a_2 \cdot \exp(-k_2 t) \Rightarrow \ln(A - A_{\infty}) = C_1 - k_2 t$$

$k_2$  se détermine alors à partir du coefficient directeur de la droite assimilée à une portion affine sur le tracé de la figure 4.

estimation :  $k_2 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

26)  $\Delta = a_1 \exp(-k_{obs} t) \Rightarrow \ln(\Delta) = C_2 - k_{obs} t$

$k_{obs}$  se détermine alors à partir du coefficient directeur de la droite modélisant le tracé de points de la figure 5.

$k_{obs} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$